(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-226217 (P2001-226217A)

(43)公開日 平成13年8月21日(2001.8.21)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ			•	j-7]-h*(参考)
A61K	7/00			A61F	7/00		J	4 C 0 8 3
	7/02				7/02		· A	
	7/06				7/06			
	7/075				7/075			
•	7/08				7/08		•	
٠.			審査蘭求	有富	求項の数1	9 OL	(全 18 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特顧2001-7088(P2001-7088))	(71)出	貫人 39102	3932		
					ロレ	アル		
(22)出顧日		平成13年1月15日(2001.1.15) LOREAL						
					フラ	ンス国バ	(リ, リュ・ロ	ワイヤル 14
(31)優先権主張番号		0000409		(72)発	明者 ヴェ	コニク	ドゥアン	
(32)優先日		平成12年1月13日(2000.1.13)			フラ	ンス国	75017 パリ,	リュ デコン
(33)優先権主	張国	フランス (FR)			プ 1	.5		
				(72)発	明者 ロー	ラン シ	/エノー ・	
			j					ァロア ペレ,
•							ノトル ユゴー	· 160
				(74) ft				
					弁理:	土 園田	古隆 (外	.1名)
			:					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両性デンプンとカチオン性コンディショナーを含有する化粧品用組成物及びその用途

(57)【要約】

【課題】 コンディショナーによる有利な化粧品特性を 保持しながら、毛髪を長く垂れた感じにする等の不具合 を解消した化粧品組成物を提供する。

【解決手段】 化粧品的に許容可能な媒体中に、a)少なくとも1つの両性デンプンと、b)ポリ第4級アンモニウムポリマー、カチオン性シリコーン類、第4級アンモニウム塩型の界面活性剤、及びアルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムのシクロポリマーから選択される少なくとも1つのカチオン性コンディショナーを含有せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化粧品的に許容可能な媒体中に、 a)次の式(I)ないし(IV):

$$R''$$
 (II)

 $R' R''$
 $St-O-CH_2-CH-COOM$ (III)

 $R' R''$
 $St-O-CH-CH_2-COOM$

「上式中:St-Oはデンプン分子を表し、Rは同一でも 異なっていてもよく、水素原子又はメチル基を表し、 R'は同一でも異なっていてもよく、水素原子、メチル **基又は-C○○H基を表し、nは2又は3に等しい整数** であり、Mは同一でも異なっていてもよく、水素原子、 アルカリ金属又はアルカリ土類金属、NH4、第4級ア ンモニウム又は有機アミンを示し、R''は水素原子又は 1~18の炭素原子を有するアルキル基を表す]の化合 物から選択される少なくとも1つの両性デンプンと、 b)- カチオン性シリコーン類、

- 第4級アンモニウム塩型の界面活性剤、
- アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルア ンモニウムのシクロポリマー、及び
- (1) 次の式(IV):

$$\begin{array}{c|cccc} R_{13} & R_{15} \\ & | & \\ \hline ---N+-A_1-N+-B_1-- & (IV) \\ & | & | & | & | \\ R_{14} & X- & | & | & | \\ \end{array}$$

{上式(IV)中: R13 、R14 、R15 及びR16 は 同一でも異なっていてもよく、1~20の炭素原子を有 する脂肪族、脂環式又はアリール脂肪族基、もしくは低 級ヒドロキシアルキル脂肪族基を示すか、又はR13 、 R14 、R15 及びR16 は、共同して又は別々に、そ れらが結合する窒素原子と共に、窒素以外の第2のヘテ 口原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又は R13 、R14 、R15 及びR16 は、R17 がアルキ レンで、Dが第4級アンモニウム基である、-CO-O-R₁₇ -D又は-CO-NH-R₁₇ -D基又はニトリル、 エステル、アシル、アミド基で置換される、直鎖状又は 分枝状のC₁-C₆アルキル基を示し;A₁及びB 」は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミ ノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウ ム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数 の酸素又は硫黄原子、又は一又は複数の芳香環が主鎖に 挿入、又は連結して含有されていてもよく、直鎖状又は 分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2~20の炭素 原子を有するポリメチレン基を表し、

X-は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示 し; A₁、R₁₃ 及びR₁₅ は、それらが結合する2つ の窒素原子と共にピペラジン環を形成可能で:AIが直 鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のアルキレン又はヒド ロキシアルキレン基を示す場合は、BI は更に(CH2) n-CO-D-OC-(CH2)n-基を示し、

ここでDは:

(IV)

a)式:-O-Z-O-のグリコール残基 [該式中、Zは、 直鎖状又は分枝状の炭化水素基、又は次の式: -(CH2-CH2-O)x-CH2-CH2-

- [CH2 -CH(CH3)-O] y -CH2 -CH(CH3)-(上式中、x及びyは、定まった一つの重合度を表す1 ~4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1~ 4の任意の数を示す)の一つに相当する基を示す]; b) ピペラジン誘導体等のビス二級ジアミン残基; c)式:-NH-Y-NH-のビス一級ジアミン残基[上式
 - 中、Yは次の式: -CH2-CH2-S-S-CH2-CH2-で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素
- d)式:-NH-CO-NH-のウレイレン基; を示す》に相当する繰り返し単位を含有する二第4級ア ンモニウムポリマー;
 - (2) 次の式(VII): 【化3】

基を示す];

$$\begin{array}{c} R_{18} & R_{20} \\ \vdots \\ -N+-(CH_2)_r - NH-CO-(CH_2)_q - CO-D-NH\cdot(CH_2)_s - N+-A \\ \vdots \\ R_{10} & (VII) & X_- \end{array}$$

[上式中、

R₁₈ 、R₁₉ 、R₂₀ 及びR₂₁ は同一でも異なって いてもよく、水素原子、又はメチル、エチル、プロピ ル、β-ヒドロキシエチル、β-ヒドロキシプロピル又は -CH2 CH2 (OCH2 CH2)p OH基を表し、 ここでpは0に等しいか、又は1~6の整数であり、但 し、R18 、R19 、R20 及びR21 は同時には水素 原子を示さず、

r 及び s は同一でも異なっていてもよく、1~6の整数

qは0に等しいか、又は1~34の整数であり、

X- はハロゲン化物等の無機酸又は有機酸のアニオンを

Dはないか、又は t が 4 又は 7 に等しい数を示す - (CH 2) ι-CO-基を表し、

アミノシリコーンが: 【請求項4】

Aは二ハロゲン化物の基、あるいは好ましくは-CH2-

CH2-O-CH2-CH2-を示す] の単位からなるポリ

第4級アンモニウムポリマー;から選択されるポリ第4 級アンモニウムポリマー、から選択される少なくとも1

つのカチオン性コンディショナーを含有することを特徴

【請求項2】 デンプンが式(1)又は(11)のものであ

【請求項3】 R、R'及びR''が水素原子であり、n が2に等しいことを特徴とする請求項2に記載の組成

ることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

(a)次の式:

とする化粧品組成物。

[化4]

OH (CH₂), (IIIV) ŇΗ (CH₂)₂ ŇH,

[上式中、x'及びy'は、一般に重量平均分子量を50 30 00~50000にするような、分子量に依存する整

と称されるポリシロキサン類; (b)次の式:

【化5】

数である] に相当し、CTFA辞典でアモジメチコーン $R'_{a}G_{3a}-Si(OSiG_{2})_{n}-(OSiG_{b}R'_{2b})_{m}-O-SiG_{3a}-R'_{a}$ (IX)

(上式中、

Gは、水素原子、又はフェニル、OH、又はメチル等の C1-C8アルキル基であり、

aは0又は1~3の整数で、特に0を示し、

bは0又は1で、特に1を示し、

m及びnは、(n+m)の合計が1~2000、特に50 40 ~150の範囲になるような数であり、nは0~199 9、特に49~149の数を示すことができ、mは1~ 2000、特に1~10の数を示すことができ;R' は、式-CgH2gLで示される一価の基であり、該式 において、qは2~8の数であり、Lは次の基: 【化6】

-NR"-CH2-CH2-N'(R")2

-N(R")₂

-N[®](R")₃ A^{*}

-NH[®](R[®])₂ A⁻

-NH₂[®](R") A

-N(R")-CH₂-CH₂-N⁶R" H₂ A

[上式中、R'は、水素、フェニル、ベンジル、又は1 ~20の炭素原子を有するアルキル基等の飽和した一価 の炭化水素基を示すことができ、A-はフッ化物、塩化 物、臭化物又はヨウ化物等のハロゲン化物イオンを表 す] から選択される第4級化されていてもよいアミノ基 である に相当するアミノシリコーン類;

(c)次の式:

【化7】

$$\begin{array}{c} R_8 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ (R_s)_3 - Si - O + Si - O + C - R_s - O + Si - CR_s \\ R_5 - O + C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - O + C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C - CHOH \cdot C - N(R_s)_3 Q^{\bigodot} \\ R_5 - C - CHOH \cdot C -$$

[上式中、

R5 は、1~18の炭素原子を有する一価の炭化水素基、特にメチル等のC1-C18アルキル又はC2-C18アルケニル基を表し;R6は、二価の炭化水素基、特にC1-C18アルキレン基、又はSiC結合によりSiに結合する二価のC1-C18、例えば1-C8のアルキレンオキシ基を表し;Q-は塩化物等のハロゲン化

物イオン、又は酢酸塩等の有機酸塩であるアニオンであり;rは $2\sim20$ 、特に $2\sim8$ の平均統計値を表し;sは $20\sim200$ 、特に $20\sim50$ の平均統計値を表す〕に相当するアミノシリコーン類;

d)次の式: 【化8】

$$R_{8} - N - CH_{2}CH - CH_{2} - R_{8} = \begin{bmatrix} R_{7} \\ I \\ SI - O \\ R_{7} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} R_{7} \\ I \\ SI - R_{8} - CH_{2} - CHOH - CH_{2} - N - R_{1} \\ R_{7} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} R_{7} \\ I \\ I \\ R_{7} \end{bmatrix}$$
(XII)

[上式中: R $_7$ は同一でも異なっていてもよく、 $_1 \sim 1$ 8 の炭素原子を有する一価の炭化水素基、特にメチル等の $_1 \sim 1$ 2 ~ 1 2 ~ 1 3 ~ 1 3 ~ 1 4 ~ 1 4 ~ 1 5 ~ 1 6 ~ 1 7 ~ 1 7 ~ 1 8 ~ 1 7 ~ 1 8 ~ 1 7 ~ 1 7 ~ 1 8 ~ 1 9 ~ 1 10 ~ 1 10 10 ~ 1 1

e)次の式(XIII):

[(£9]
$$S_{i} = \begin{bmatrix} C_{n}H_{2n} & C_{n}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \end{bmatrix}_{3} (XIII)$$

$$S_{i} = \begin{bmatrix} C_{n}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} & C_{m}H_{2m} \\ C_{m}H_{2m} & C_{$$

:中九1

- R₁、R₂、R₃及びR₄は同一でも異なっていてもよく、C₁-C₄アルキル基又はフェニル基を示し、 - R₅はC₁-C₄アルキル基又はヒドロキシル基を示し、

- nは1~5の範囲の整数であり、

- mは1~5の範囲の整数であり、

xはアミン数が0.01~1meq/gの間になるように選択される]のアミノシリコーン類:から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 第4級アンモニウム塩型の界面活性剤

A)次の一般式(XIV):

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_3 \\ R_2 & R_4 \end{bmatrix} + X^- \qquad (XIV)$$

(上式中、

Xは塩化物、臭化物又はヨウ化物等のハロゲン化物、又はメチルスルファート等の(C2-C6)アルキルスルファート、ホスファート、アルキル又はアルキルアリールスルホナートの群から選択されるアニオン、アセタート又はラクタート等の有機酸から誘導されるアニオンであり、

i)R1ないしR3で表される基は、同一でも異なっていてもよく、直鎖状又は分枝状の1~4の炭素原子を有する脂肪族基、又はアリール又はアルキルアリールのような芳香族基であり、脂肪族基は、酸素、窒素、硫黄又はハロゲンのようなヘテロ原子を含んでもよく、

R4は16~30の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状 アルキル基を示し;

i~i~) R $_1$ 及び R $_2$ 基は、同一でも異なっていてもよく、直鎖状又は分枝状の $_1\sim 4$ の炭素原子を有する脂肪族基、又はアリール又はアルキルアリールのような芳香族基であり、脂肪族基は、酸素、窒素、硫黄又はハロゲ

7

ンのようなヘテロ原子を含んでもよく、脂肪族基は、1~4の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルアミド及びヒドロキシアルキル基から選択され、R3とR4は、同一でも異なっていてもよく、12~30の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の少なくとも一のエステルかアミドの官能基を有するアルキル基を示

L.

R3 とR4 は、(C12 -C22)アルキルアミド(C2 - C6)アルキル及び(C12 -C22)アルキルアセタート基から選択される)の第4級アンモニウム塩; B)次の式(XV)のイミダゾリニウム:

基を有するアルキル基を示 【化 1 1】 $\begin{bmatrix}
R_8 \\
N
\end{bmatrix}$ $CH_2-CH_2-N(R_8)-CO-R_5$ X^- (XV)

|上式中、

R5 は獣脂脂肪酸誘導体等の8~30の炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基を表し、R6 は水素原子、 C_1-C_4 アルキル基又は8~30の炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基を表し、 R_7 は C_1-C_4 アルキル基を表し、 R_8 は水素原子又は C_1-C_4 アルキル基を表し、Xはハロゲン化物、ホスファート、アセタ

ート、ラクタート、アルキルスルファート、アルキルス ルホナート又はアルキルアリールスルホナートからなる 群から選択されるアニオンである]の第4級アンモニウ ム塩;

C)次の式(XVI):

【化12】

$$\begin{bmatrix} R_{10} & R_{12} \\ I & I^{0} & I^{0} \\ R_{9} - N - (CH_{2})_{3} - N - R_{14} \\ I & R_{13} \end{bmatrix}^{++} 2X$$

[上式中、

R9 は約16~30の炭素原子を有する脂肪族基を示し、R10 、R11 、R12 、R13 及びR14 は同一でも異なっていてもよく、水素、1~4の炭素原子を有するアルキル基から選ばれ、X⁻はハロゲン化物、アセ 30

タート、ホスファート、ニトラート及びメチルスルファートからなる群から選ばれるアニオンである]の二第 4 級アンモニウム塩;

D)次の式(X V I I):

基から選ばれ、X⁻ はハロゲン化物、アセ 30 【化13】 (C_{H2r}O)_z — R₁₈ O 川 R₁₇ — C-(OC_nH_{2n})_y — N — (C_p H_{2p}O)_x R₁₆ , X⁻ (XVII) ト R₁₈

[上式中:

- R₁₅ はC₁-C₆ アルキル基とC₁-C₆ ヒドロキシアルキル又はジヒドロキシアルキル基から選択され;
- R16 は、
- 次の基:

【化14】

- 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC₁-C₂2 炭化水素ベース基R₂0、
- 水素原子

から選択され;

- R18 は、

- 次の基:

【化15】

- 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC₁-C₆ 炭化水素ベース基R₂₂、
- 水素原子

から選択され;

- R 17 、R 19 及びR 21 は、同一でも異なっていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC 7 C 21 炭化水素ベース基から選択され;
- n、p及びrは、同一でも異なっていてもよく、2
- ~6の範囲の整数であり:

10

- yは1~10の範囲の整数であり;
- -xとzは、同一でも異なっていてもよく、 $0\sim10$ の範囲の整数であり;
- X⁻ は有機又は無機アニオンの単一体又は複合体であり;

ここにおいて、x+y+zの合計は $1\sim15$ であり、xが0であれば R_{16} は R_{20} を示し、zが0であれば R_{18} は R_{22} を示す]の少なくとも1つのエステル官能基を有する第4級アンモニウム塩;から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】 式(IV)のカチオン性界面活性剤が8~30の炭素原子を有する少なくとも2つの脂肪鎖を含有しているもの、16を越える炭素原子を有する少なくと

[上式中、k及びtは0又は1であり、k+tの合計は 1であり; R12 は、水素原子又はメチル基を示し; R 10 及びR11 は、互いに独立して、1~22の炭素原 子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1~5 の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、低級 C1-C4 アミドアルキル基を示すか、又はR10とR 11 は、それらが結合している窒素原子と共同して、ピ ペリジル又はモルホリニル等の複素環基を示してもよ く; Y- は臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シ 30 トラート、タータラート、ビスルファート、二亜硫酸 塩、スルファート又はホスファート等のアニオンであ る] に相当する単位を、鎖の主な構成要素として含むホ モポリマー及びコポリマーから選択されることを特徴と する請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。 【請求項9】 式(VI)に相当する繰り返し単位を有す る二第4級アンモニウムポリマーが次の式:

[上式中、

 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なっていてもよく、約 $1\sim4$ の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、n 及びp は約 $2\sim2$ のの範囲の整数であり、 X^- は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである] に相当する繰り返し単位からなることを特徴とする請求項1 ないし7 のいずれか1 項に記載の組成 50

も1つの脂肪鎖を含有しているもの、及び少なくとも1つの芳香族基を含有しているものから選択されることを 特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 前記カチオン性界面活性剤が、ベヘニルトリメチルアンモニウム塩、ステアラミドプロピルジメチル(ミリスチルアセタート)アンモニウム塩、クアテルニウム-27及びクアテルニウム-83から選択されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】 アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムのシクロポリマーが、次の式(X V I I I)又は(X I X):

【化16】

物。

【請求項10】 両性デンプンが、組成物の全重量に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の濃度で存在していることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 カチオン性コンディショナーが、組成物の全重量に対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%の濃度で存在していることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物

【請求項12】 アニオン性、非イオン性及び両性界面活性剤及びそれらの混合物から選択される少なくとも1つの界面活性剤をさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 界面活性剤が、組成物の全重量に対して0.1~60重量%、好ましくは3~40重量%、さらに好ましくは5~30重量%の濃度で存在していることを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 増粘剤、香料、真珠光沢剤、防腐剤、シリコーン又は非シリコーンサンスクリーン剤、ビタミン類、プロビタミン類、カチオン性、アニオン性又は非イオン性のポリマー、タンパク質、タンパク質加水分解物、18-メチルエイコサン酸、ヒドロキシ酸、パンテノール、揮発性又は非揮発性、環状又は直鎖状又は架橋された変性又は未変性のシリコーン類から選択される、少なくとも1つの添加剤を含有していることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載の組成物。【請求項15】 2~10のpHを有することを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載の組成

物.

【請求項16】 3~6.5のpHを有することを特徴とする請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】 シャンプー、リンスアウト又はリーブインコンディショナー、毛髪のパーマネントウエーブ処理、ストレート化、染色又は脱色用の組成物、パーマネントウエーブ又は毛髪ストレート化施術の2つの工程の間に適用されるリンスアウト組成物、シャワーゲル、バブルバス及びメークアップ除去用製品の形態であること 10 を特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項18】 請求項1ないし17のいずれか1項に 記載の組成物からなる、ケラチン物質の洗浄又は手入れ 用製剤。

【請求項19】 請求項1ないし17のいずれか1項に 記載の化粧品組成物をケラチン物質に適用し、ついで場 合によっては水で洗い流すことからなることを特徴とす る毛髪等のケラチン物質のトリートメント方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つの特定のカチオン性コンディショナーと少なくとも1つの特定の両性デンプンを含有する新規な化粧品組成物に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】大気中の成分の作用又は機械的又は化学的処理、例えば、染色、脱色及び/又はパーマネントウエーブ処理の作用により、様々な程度に敏感化された(すなわち、ダメージを受け及び/又は脆くなった)毛髪は、しばしば、もつれをほぐしたりスタイリングを行うことが困難で、ソフト感に欠けることはよく知られている。

【0003】毛髪等のケラチン物質を洗浄又は手入れする組成物において、毛髪のもつれをほぐれ易くし、毛髪にソフト感としなやかさを付与するために、コンディショナー、特にカチオン性ポリマー又はシリコーンを使用することが既に推奨されている。しかしながら、上述したような美容的利点には、残念なことに、乾燥した毛髪では、望ましくないと考えられるある種の美容的影響、すなわちへアスタイルを長く垂れた感じ(lankness)にするという影響(毛髪の軽さの欠如)及び滑らかさの欠如(毛髪の根本から先端までが不均質)が伴う。

【0004】さらに、この目的のためにカチオン性ポリマーを使用すると、様々な欠点が生じる。毛髪に対するその高い親和性のため、これらのポリマーのなかには、繰り返し使用するうちに多くの量が付着するようになり、望ましくない影響、例えば不快感、重い感じ(ladenfeel)をもたらし、毛髪がごわつき、繊維間が付着してスタイリングにも影響を及ぼしてしまっていた。これら50

の欠点は、生き生きとした感じやボリュームが不足した 細い毛髪の場合により顕著になっていた。要するに、コ ンディショナーを含有する現在の化粧品組成物は、完全 には満足できるものではないことが分かった。

[0005]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】しかして、本出願人は、以下に定義する両性デンプンとある種のコンディショナーを組合せることで、これらの欠点を克服できることを見いだした。よって、この問題に関して鋭意研究を行ったところ、本出願人は、従来のコンディショナーをベースとした組成物、特に毛髪用組成物に、特定の両性デンプンを導入することにより、コンディショナーベースの組成物に伴う他の有利な化粧品特性を保持しながら、このような組成物の使用に一般的に伴う問題、すなわち特に、長く垂れた感じ(繰り返し適用することによる重い感じ)と毛髪の滑らかさとソフト感の欠如を、制限するか除去しさえすることができることを見いだした。さらに、特にバブルバス又はシャワーゲルの形態で皮膚に適用された場合、本発明の組成物は皮膚の柔軟性を改善する。

【0006】よって、本発明においては、化粧品的に許容可能な媒体中に、a)以下に定義する少なくとも1つの両性デンプンと、b)

- 以下に定義するポリ第4級アンモニウムポリマー、
- カチオン性シリコーン類、
- 第4級アンモニウム塩型の界面活性剤、及び
- アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムのシクロポリマー、から選択される少なくとも1つのカチオン性コンディショナーを含有してなる、新規の化粧品組成物が提案される。

【0007】本発明の他の主題は、上述したコンディショナーを含有する化粧品組成物における、又は該組成物の製造における、以下に定義する両性デンプンの用途に関する。

【0008】本発明の様々な主題を以下に詳細に記載する。本発明において使用される化合物の意味と定義の全ては本発明の全ての主題に対して有効である。

【0009】本出願において、「コンディショナー」という用語は、その機能が毛髪の美容特性、特にソフト感、もつれのほぐれ易さ、感触及び静電気を改善することである任意の薬剤を意味する。

【0010】本発明の組成物は、次の式:

$$St-O-(CH_2)_n-N$$

$$R''$$

$$St-O-CH_2-CH-COOM$$

$$R', R''$$

$$St-O-CH_2-CH-COOM$$

$$R', R''$$

$$St-O-CH-CH_2-COOM$$

$$(IV)$$

[上式中:St-Oはデンプン分子を表し、Rは同一でも 異なっていてもよく、水素原子又はメチル基を表し、 R'は同一でも異なっていてもよく、水素原子、メチル 基又は-COOH基を表し、nは2又は3に等しい整数 であり、Mは同一でも異なっていてもよく、水素原子、 アルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えばNa、K又 はLi、NH4、第4級アンモニウム又は有機アミンを 示し、R ''は水素原子又は1~18の炭素原子を有する アルキル基を表す]の化合物から選択される両性デンプ ンを必ず含有する。これらの化合物は、出典明示により 取り込まれる米国特許第5455340号及び同401 7460号に開示されている。

【0011】デンプン分子はデンプンの任意の植物源、 例えば特に、トウモロコシ、ジャガイモ、オート麦、コ メ、タピオカ、モロコシ、大麦又は小麦のデンプンから 得られる。また上述したデンプンの加水分解物を使用す ることもできる。デンプンは、好ましくはジャガイモか ら得られる。式(I)又は(II)のデンプンが特に使用さ れる。2-クロロエチルアミノニプロピオン酸で変性し たデンプン、すなわちR、R'及びR''及びMが水素原 子を表し、nが2に等しい式(I)又は(II)のデンプン が好ましく使用される。

【0012】本発明の両性デンプンは、組成物の全重量 に対して一般的に 0. 01~10重量%、好ましくは 0.1~5重量%の濃度で、本発明の組成物に使用する ことができる。

【0013】ポリ第4級アンモニウムポリマーは次のも のから選択される:

(1) 次の式(IV):

[(£ 1 9]

$$R_{13}$$
 R_{15}
 $N+-A_1-N+-B_1 R_{14}$
 $X R_{16}$
 $X R_{16}$

| 仕式中、R | 3 、 R | 4 、 R | 5 及び R | 6 は同一で も異なっていてもよく、1~20の炭素原子を有する脂 肪族、脂環式又はアリール脂肪族基、もしくは低級ヒド

ロキシアルキル脂肪族基を示すか、又はR13、 R14 、R15 及びR16 は、共同して又は別々に、そ れらが結合する窒素原子と共に、窒素以外の第2のヘテ 口原子を含有していてもよい複素環を形成するか、又は R13 、R14 、R15 及びR16 は、R17 がアルキ レンで、Dが第4級アンモニウム基である、-CO-O-R₁₇ -D又は-CO-NH-R₁₇ -D基又はニトリル、 エステル、アシル、アミド基で置換される、直鎖状又は 分枝状のC1-C6アルキル基を示し; A1及びB 」は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミ ノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウ ム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数 の酸素又は硫黄原子、又は一又は複数の芳香環が主鎖に 挿入、又は連結して含有されていてもよく、直鎖状又は 分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2~20の炭素 原子を有するポリメチレン基を表し、X-は、無機酸又 は有機酸から誘導されるアニオンを示し;AI、RI3 及びR15 は、それらが結合する2つの窒素原子と共に ピペラジン環を形成可能で;A」が直鎖状又は分枝状で 飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン 基を示す場合は、B1 は更に(CH2)n-CO-D-OC-(CH2)n-基を示し、ここでDは:

a)式:-O-Z-O-のグリコール残基 [該式中、Zは、 直鎖状又は分枝状の炭化水素基、又は次の式: -(CH2-CH2-O)x-CH2-CH2-

- [CH2 -CH(CH3)-O] y -CH2 -CH(CH3)-(上式中、x及びyは、定まった一つの重合度を表す1) ~4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1~ 4の任意の数を示す)の一つに相当する基を示す】: b)ビス二級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体: c)式:-NH-Y-NH-のビス一級ジアミン残基 [上式

-CH2-CH2-S-S-CH2-CH2-で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素 基を示す〕;

中、Yは、次の式:

d)式:-NH-CO-NH-のウレイレン基;を示す) に 相当する繰り返し単位を含有する二第4級(diquaternar y)アンモニウムポリマー。好ましくは、X⁻ はアニオ ン、例えば塩化物又は臭化物である。

【0014】これらのポリマーは、一般的に1000~ 10000の数平均分子量を有する。この種のポリマ 一は、特に、仏国特許第2320330号、同第227 0846号、同第2316271号、同第233643 4号及び同第2413907号、及び米国特許第227 3780号、同第2375853号、同第238861 4号、同第2454547号、同第3206462号、

同第2261002号、同第2271378号、同第3

874870号、同第4001432号、同第3929990号、同第3966904号、同第4005193号、同第4025617号、同第4025627号、同第4025653号、同第4026945号、及び同第4027020号に記載されている。

【0015】更には、次の式:

[{
$$E_{20}$$
]

 R_{1}
 R_{3}
 R_{1}
 R_{3}
 R_{1}
 R_{2}
 R_{3}
 R_{4}
 R_{2}
 R_{4}
 R_{4}
 R_{2}
 R_{4}
 R_{4}
 R_{4}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{5}
 R_{6}
 R_{18}
 R_{18}

[上式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なっていてもよく、約 $1\sim4$ の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、n 及びp は約 $2\sim20$ の範囲の整数であり、 X^- は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである]に相当する繰り返し単位からなるポリマーを使用することができる。特に好ましい式(V I)の化合物は、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がメチル基を表し、n=3、p=6 及びX=C 1 で、INCI(C TFA)命名法によればヘキサジメトリンクロリドとして公知のものである。

【0016】(2) 次の式(VII): 【化21】

$$\begin{array}{c} R_{18} & R_{20} \\ -N+-(CH_2)_r-NH-CO-(CH_2)_q-CO-D-NH\cdot(CH_2)_s-N+-A-- \\ -1 & R_{19} & (VII) & X_{-} \end{array}$$

[上式中、R18、R19、R20及びR21は同一でも異なっていてもよく、水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、 β -ヒドロキシエチル、 β -ヒドロキシプロピル又は-CH2 CH2 (OCH2 CH2) ρ OH基を表し、ここで、 ρ は0に等しいか、又は1~6の整数であり、但し、R18、R19、R20及びR21は同時には水素原子を示さず、r及びsは同一でも異なっていてもよく、1~6の整数であり、qは0に等しいか、又は1~34の整数であり、 χ 1にはかっていてもよく、1~6の整数であり、 χ 2は1~34の整数であり、 χ 2は1~34の整数であり、 χ 3は χ 4に等しい数を示す- χ 4にかか、又は χ 6に等しい数を示す- χ 6によいか、又は χ 7に等しい数を示す- χ 7に等しい数を示す- χ 8を表し、 χ 8ないは好ましくは- χ 9ないより第4級アンモニウムポリマー。このような化合物

は、特に欧州特許公開第122324号に記載されている。このような化合物としては、例えば、ミラノール社 (Miranol)から販売されている「ミラポール(Mirapol) (登録商標) A 15」、「ミラポール(登録商標) A D 1」、「ミラポール(登録商標) A Z 1」及び「ミラポール(登録商標) 175」を挙げることができる。

【0017】本発明において、「カチオン性シリコーン」という用語は、少なくとも1つの第1級、第2級又は第3級アミン、もしくは第4級アンモニウム基を有する任意のシリコーンを示す。例えば、次のものを挙げることができる:

(a)次の式: 【化22】

[上式中、x'及びy'は、一般に重量平均分子量を約5000~50000にするような、分子量に依存する整数である] に相当し、CTFA辞典で「アモジメチコ

ーン(amod imeth icone)」と称されるポリシロキサン類。 【0018】(b)次の式:

CTFA辞典で「アモジメチコ 【化23】 $R'_{a}G_{3a}$ -Si(OSi G_{2})_n-(OSi $G_{b}R'_{2b}$)_m-O-Si G_{3a} - R'_{a} (IX)

(上式中、Gは、水素原子、又はフェニル、OH、又はC1-C8アルキル基、例えばメチルであり、aは0又は1~3の整数で、特に0を示し、bは0又は1で、特に1を示し、m及びnは、(n+m)の合計が、特に1~ 50

2000、中でも $50\sim150$ の範囲になるような数であり、nは $0\sim1999$ 、特に $49\sim149$ の数を示すことができ、mは $1\sim2000$ 、特に $1\sim10$ の数を示すことができ:R は、式- C_q H_{2q} Lで示される一価

の基であり、該式において、qは2~8の数であり、L は次の基:

【化2 4】 -NR"-CH₂-CH₂-N'(R")₂

-N(R")2

-Ne(R")3 A

-NH[®](R")₂ A⁻

-NH2 (R") A"

-N(R")-CH₂-CH₂-N[®]R" H₂ A

[上式中、R'は、水素、フェニル、ベンジル、又は飽和した一価の炭化水素基、例えば1~20の炭素原子を有するアルキル基を示し、A'はハロゲン化物イオン、例えばフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物を表す]から選択される第4級化されていてもよいアミノ基である」に相当するアミノシリコーン類。

【0019】この定義に相当する生成物は、次の式: 【化25】

$$(CH_3)_3 \text{ Si} \longrightarrow \begin{bmatrix} CH_3 \\ O & Si \\ CH_3 \end{bmatrix}_n \begin{bmatrix} CH_3 \\ O & Si \\ (CH_2)_3 \\ NH \\ (CH_2)_2 \\ NH_2 \end{bmatrix}_m (X)$$

[上式中、n及びmは、上述した意味を有する(式(IX)を参照)] に相当し、「トリメチルシリルアモジメチコーン」として公知のシリコーンである。このようなポリマーは、例えば欧州特許公開第95238号に記載さ

れている。 【0020】(c)次の式: 【化26】

$$(R_{s})_{3v_{s}} - Si \longrightarrow O = \begin{pmatrix} R_{s} - C - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ H_{2} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ Si - O - Si - CHOH \cdot C - N(R_{s})_{3}Q^{\bigodot} \\ R_{s} \\ R_{$$

[上式中、R5は、1~18の炭素原子を有する一価の炭化水素基、特にC1-C18アルキル又はC2-C18アルケニル基、例えばメチルを表し;R6は、二価の炭化水素基、特にC1-C18アルキレン基、又はSiC結合によりSiに結合する二価のC1-C18、例えばC1-C8のアルキレンオキシ基を表し;Q-はアニオン、例えばハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン、又は有機酸塩(酢酸塩等)であり;rは、2~20、特に2~8の平均統計値を表し;sは、20~200、特に2

0~50の平均統計値を表す]に相当するアミノシリコーン類。このようなアミノシリコーン類は、特に米国特許第4185087号に記載されている。この分類に入るシリコーンは、ユニオン・カーバイド社(Union Carbide)から「ユーカー(Ucar)シリコーンALE56」の名称で販売されているシリコーンである。

【0021】d)次の式: 【化27】

$$R_{8} - N - CH_{2}CH - CH_{2} - R_{8} = \begin{bmatrix} R_{7} & 2X^{*} & R_{7} \\ I_{7} & I_{7} & I_{7} \\ Si - N - CH_{2}CH - CH_{2} - R_{8} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{7} & 1 & R_{7} \\ I_{7} & I_{7} & I_{7} \\ R_{7} & I_{7} & R_{8} \end{bmatrix}$$
(XII)

[上式中: R 7 は同一でも異なっていてもよく、 1 ~ 1 8 の炭素原子を有する一価の炭化水素基、特に C 1 - C 18 アルキル基、 C 2 - C 18 アルケニル基又は 5 もしくは 6 の炭素原子を有する環、 例えばメチルを表し; R 6 は、二価の炭化水素基、特に C 1 - C 18 アルキレン基、又は S 1 C 結合により S 1 に結合する二価の C 1 -

C18、例えばC1-C8のアルキレンオキシ基を表し;R8は同一でも異なっていてもよく、水素原子、1~18の炭素原子を有する一価の炭化水素基、特にC1-C18アルキル基、C2-C18アルケニル基又は-R6-NHCOR7基を表し;X⁻はアニオン、例えばハロゲン化物イオン、特に塩化物イオン、又は有機酸塩

(酢酸塩等)であり; r は、2~200、特に5~100の平均統計値を表す]の第4級アンモニウムシリコーン類。これらのシリコーン類は、例えば欧州特許公開第0530974号に記載されている。この分類に入るシリコーン類は、アビル・クワット(Abil Quat)3207、アビル・クワット3272及びアビル・クワット3474の名称で、ゴールドシュミット社(Goldschmidt)から販売されているシリコーンである。

【0022】e)次の式(XIII):

[(
$$L 2 8$$
)

Si O Si O Si O X R₄

NH

(C_mH_{2m})

NH₂

(上式中:

- R₁、R₂、R₃及びR₄は同一でも異なっていて もよく、C₁-C₄アルキル基又はフェニル基を示し、

- − R 5 は C 1 C 4 アルキル基又はヒドロキシル基を示し、
- nは1~5の範囲の整数であり、
- mは $1 \sim 5$ の範囲の整数であり、x はアミン数が $0.01 \sim 1$ me q/gの間になるように選択される] のアミノシリコーン類。

【0023】本発明において、アミノシリコーン類は、油、水性、アルコール又は水性アルコール溶液の形態、特に分散液又はエマルションの形態であり得る。特に有利な実施態様では、それらはエマルションの形態、特にマイクロエマルション又はナノエマルションの形態で使用される。

【0024】例えば、アモジメチコーンに加えて、「ノンオキシノール (Nonoxyno 1) 10」の名称で知られている非イオン性界面活性剤と組合せて、獣脂トリモニウム (CTFA)と称されている獣脂脂肪酸から誘導されたカチオン性界面活性剤を含有し、ダウ・コーニング社 (Dow Corn ing)から「カチオン性エマルションDC929」の 40 名称で販売されている製品を使用することができる。

【0025】また、アモジメチコーンに加えて、例えば 非イオン性界面活性剤、トリデセス(trideceth)-12 と、カチオン性界面活性剤であるトリメチルセチルアン モニウムクロリドを含有し、ダウ・コーニング社から 「カチオン性エマルションDC939」の名称で販売さ

れている製品を使用することもできる。 【0026】本発明で使用可能な他の市販品は、上述し

【0026】本発明で使用可能な他の市販品は、上述した式(X)のトリメチルシリルアモジメチコーンと組み合わせて、オクトキシノール(octoxynol) - 40として知ら

れている、n=40の式: C_8 H₁₇ - C_6 H₄ -(OC H₂ CH₂)_n -OHの非イオン性界面活性剤、イソラウレス(iso laureth) -6 として知られている、n=6の式: C_{12} H₂5 -(OC H₂ -C H₂)_n -OHの他の非イオン性界面活性剤、及びグリコールを含有し、ダウ・コーニング社から「ダウコーニングQ 2・7 2 2 4」の名称で販売されている製品である。

【0027】本発明の第4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤は、一般的に以下のものから選択される。

A)次の一般式(XIV)の第4級アンモニウム塩:

$$\begin{bmatrix} R_1 & R_3 \\ R_2 & R_4 \end{bmatrix} + X^- \qquad (XIV)$$

ここにおいて、Xはハロゲン化物(塩化物、臭化物又は ヨウ化物)又は(C_2-C_6)アルキルスルファート、特 にメチルスルファート、ホスファート、アルキル又はア ルキルアリールスルホナートの群から選択されるアニオ ン、アセタート又はラクタート等の有機酸から誘導され るアニオンであり、

i)R1ないしR3で表される基は、同一でも異なっていてもよく、直鎖状又は分枝状の1~4の炭素原子を有する脂肪族基、又はアリール又はアルキルアリールのような芳香族基である。脂肪族基は、酸素、窒素、硫黄又はハロゲンのようなヘテロ原子を含んでもよい。脂肪族基は、例えば、アルキル、アルコキシ、アルキルアミド基から選択される。R4は16~30の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状アルキル基を示す。好ましくは、カチオン性界面活性剤は、ベヘニルトリメチルアンモニウム塩(例えば塩化物)である。

【0028】 i i) R 1 及び R 2 で表される基は、同一 でも異なっていてもよく、直鎖状又は分枝状の1~4の 炭素原子を有する脂肪族基、又はアリール又はアルキル アリールのような芳香族基である。脂肪族基は、特に酸 素、窒素、硫黄又はハロゲンのようなヘテロ原子を含ん でもよい。脂肪族基は、例えば、約1~4の炭素原子を 有するアルキル、アルコキシ、アルキルアミド及びヒド ロキシアルキル基から選択される。R3 とR4 は、同一 でも異なっていてもよく、12~30の炭素原子を有す る直鎖状又は分枝状の少なくとも一のエステルかアミド の官能基を有するアルキル基である。R3とR4は、特 に(C12 -C22)アルキルアミド(C2 -C6)アルキ ル、(C12 -C22)アルキルアセタート基から選択さ れる。好ましくは、カチオン性界面活性剤は、ステアラ ミドプロピルジメチル(ミリスチルアセタート)アンモニ ウム塩(例えば塩化物)である。

【0029】B)次の式(XV)のイミダゾリニウムの第4級アンモニウム塩:

[(L30)] $\begin{bmatrix}
R_{s} & CH_{2}-CH_{2}-N(R_{s})-CO-R_{s} \\
N & R_{7}
\end{bmatrix}^{+} X^{-} (XV)$

ここにおいて、Rsは例えば獣脂脂肪酸誘導体等の8~ 30の炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基を表 し、R6は水素原子、C1-C4アルキル基又は8~3 0の炭素原子を有するアルケニル又はアルキル基を表 し、R7はC1-C4アルキル基を表し、R8は水素原 子又はCı-C4アルキル基を表し、Xはハロゲン化 物、ホスファート、アセタート、ラクタート、アルキル スルファート、アルキルスルホナート又はアルキルアリ ールスルホナートからなる群から選択されるアニオンで ある。好ましくは、R5とR6は、例えば獣脂脂肪酸誘 導体等の12~21の炭素原子を有するアルケニル又は アルキル基の混合物を示し、R7はメチルを示し、R8 は水素原子を示す。このような製品は、例えばウイトウ コ社(Witco)社から、商品名「レウォクァット(Rewoqua t)」W75、W90、W75PG及びW75HPGとし て市販されているクアテルニウム-27 (Quaternium-2

7)(CTFA 1997)又はクアテルニウム-83(CTFA 1997)である。

22

【0030】C)次の式(XVI)の二第4級アンモニウム塩:

[(£31]
$$\begin{bmatrix}
R_{10} & R_{12} \\
R_{9} - N - (CH_{2})_{5} & N - R_{14} \\
R_{11} & R_{13}
\end{bmatrix}^{++} 2X^{-} (XVI)$$

ここにおいて、 R_9 は約16~30の炭素原子を有する脂肪族基を示し、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は同一でも異なっていてもよく、水素原子、1~4 の炭素原子を有するアルキル基から選ばれ、 X^- はハロゲン化物、アセタート、ホスファート、ニトラート及びメチルスルファートからなる群から選ばれるアニオンである。このような=4 級アンモニウム塩には特にプロパン獣脂ジアンモニウムジクロリドが含まれる。

【0031】D)次の式(XVII)の、少なくとも1つのエステル官能基を有する第4級アンモニウム塩:

ここにおいて、

- R 1 5 は C 1 C 6 アルキル基と C 1 C 6 ヒドロキ 30 シアルキル又はジヒドロキシアルキル基から選択され;
- R16 は、
- 次の基:

【化33】

- 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC₁-C₂₂ 炭化水素ベース基R₂₀、
- 水素原子から選択され;
- R18 は、
- 次の基:

[化34]

- 直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC₁-C₆炭 化水素ベース基R₂₂、
- 水素原子から選択され;
- R17 、R19 及びR21 は、同一でも異なってい 50

てもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のCr-C21 炭化水素ベース基から選択され;

- n、p及びrは、同一でも異なっていてもよく、2 ~ 6 の範囲の整数であり:
- yは1~10の範囲の整数であり;
- -xとzは、同一でも異なっていてもよく、 $0\sim10$ の範囲の整数であり;
- X⁻は有機又は無機アニオンの単一体又は複合体であり;

ここにおいて、x+y+zの合計が $1\sim15$ であり、xが0であれば R_{16} は R_{20} を示し、zが0であれば R_{40} 18は R_{22} を示す。

【0032】化学式(X V I I)のアンモニウム塩のう ち:

- R₁₅ がメチル基又はエチル基であり;
- xとyは1であり;
- zは0又は1であり;
- n、pとrは2であり;
- R:6 が
- 次の基:

【化35】

- メチル、エチル又はC14 -C22 炭化水素ベース基、
- 水素原子から選択され;
- R₁₇ 、R₁₉ 及びR₂₁ は同一でも異なっていて もよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のC₇-C₂₁ 炭化水素ベース基から選択され;
- R18 は
- 次の基:

【化36】

水素原子から選択されるものが特に使用される。【0033】このような化合物は、例えば、ヘンケル社

$$\begin{array}{c|c} \text{(CH2)t-} & \text{(CH2)k} \\ \text{-(CH2)t-} & \text{CR}_{12} & \text{C(R}_{12})\text{-CH}_{2}\text{-} \\ \text{CH}_{2} & \text{CH}_{2} \\ \text{(XVIII)} & \text{N+} & \text{Y-} \\ \text{R}_{10} & \text{R}_{11} \end{array}$$

[上式中、k及びtは0又は1であり、k+tの合計は 1であり; R12 は、水素原子又はメチル基を示し; R 10 及びR11 は、互いに独立して、1~22の炭素原 子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1~5 の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、又は低級 (C₁-C₄)アミドアルキル基を示すか、又はR₁₀ と Rıı は、それらが結合している窒素原子と共同して、 複素環基、例えばピペリジル又はモルホリニルを示して もよく; Y- はアニオン、例えば臭化物、塩化物、アセ タート、ボラート、シトラート、タータラート、ビスル ファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファート である] に相当する単位を、鎖の主な構成要素として含 むホモポリマー又はコポリマーから選択される。これら のポリマーは、特に、仏国特許第2080759号及び その追加特許証第2190406号に記載されている。 **好ましくは、R10 とR11 は互いに独立して、1~4** の炭素原子を有するアルキル基を示す。上述したポリマ ーとしては、特にカルゴン社(Ca Igon)から「メルクアッ ト (Merquat) 100」の名称で販売されているジメチル ジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー(及びそ の低重量平均分子量のホモログ)、及び「メルクアット 550」の名称で市販されているジアリルジメチルアン モニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げ ることができる。

【0036】言うまでもなく、コンディショナーの混合物を使用することができる。本発明において、カチオン 50

(Henke I)からデハイクァート (Dehyquart)、ステパン社 (Stepan)からステパンクァット (Stepanquat)、セカ社 (Ceca)からノキサミウム (Noxam ium)、レウォウィトゥコ社 (Rewo-Witco)からレウォクァットWE18の名称で市販されている。

【0034】第4級アンモニウム塩としては、ウィトゥコ社からクアテルニウム-27又はクアテルニウム-83、ヴァンダイク社(Van Dyk)から「セラフィル(Ceraphyl)70」の名称で販売されているステアラミドプロピルジメチル(ミリスチルアセタート)アンモニウムクロリド、及びベヘニルトリメチルアンモニウムクロリドが好ましい。

【0035】アルキルジアリルアミン又はジアルキルジアリルアンモニウムのシクロポリマーは、次の式(XVII):

【化37】

$$(CH_2)_t$$
 $(CH_2)_k$ $(CH_2)_t$ $(CH_2)_t$

性コンディショナーは、最終組成物の全重量に対して 0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量 %、さらに好ましくは0.1~3重量%である。

【0037】本発明の組成物は、有利には、組成物の全 重量に対して、一般的には約0.1~60重量%、好ま しくは3~40重量%、さらに好ましくは5~30重量 %の量で存在する少なくとも1つの界面活性剤を含有す る。この界面活性剤は、アニオン性、両性、非イオン性 界面活性剤、又はそれらの混合物から選択することがで きる。

【0038】本発明を実施するのに適した界面活性剤は、特に以下のものである:

(i)アニオン性界面活性剤(類):本発明において、これらの性質は臨界的な重要性を持たない。しかして、本発明において、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤の例として、特に(非限定的列挙)、次の化合物:アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアリールポリエーテルスルファート類、アルキルアリールポリエーテルスルファート類、アルキルスファート類、アルキルストート類、アルキルアリールスルホナート類、アルキルアリールスルホナート類、イオレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類;アルキルスルホスクシナート類、アルキルエーテルスルホスクシナート類、アルキルスルホスクシナート類;アルキルスルホスクシナマート類;アルキルスルホスクシナマート類;アルキルスルホスクシナマート類;アルキルスルホアセ

タート類;アルキルエーテルホスファート類;アシルサ ルコシナート類;アシルイセチオナート類及びN-アシ ルタウラート類で;これら種々の化合物全てのアルキル 又はアシル基は、好ましくは8~24の炭素原子を有 し、アリール基は、好ましくはフェニル又はベンジル基 を示すもの、の塩類(特にアルカリ性の塩類、特にナト リウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコー ル塩又はマグネシウム塩)を挙げることができる。ま た、更に使用可能なアニオン性界面活性剤としては、脂 肪酸塩、例えば、オレイン酸、リシノレイン酸、パルミ チン酸及びステアリン酸、ヤシ油酸又は水素化ヤシ油酸 の塩:アシル基が8~20の炭素原子を有するアシルラ クチラート類を挙げることができる。また、弱いアニオ ン性界面活性剤、例えば、アルキル-D-ガラクトシドウ ロン酸とそれらの塩、並びにポリオキシアルキレン化 (C6-C24)アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキ シアルキレン化(C6-C24)アルキルアリールエーテ ルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化(C6-C24) アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩類、 特に2~50のエチレンオキシド基を有するもの、及び 20 それらの混合物を使用することもできる。アニオン性界 面活性剤の中でも、本発明ではアルキルスルファート塩 及びアルキルエーテルスルファート塩及びそれらの混合 物の使用が好ましい。

【0039】(i i)非イオン性界面活性剤(類):非イオ ン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物 [これに関して、特に、ブラッキー・アンド・サン社 (グラスゴー及びロンドン)から出版されている、エム・ アール・ポーター(M.R. Porter)の「界面活性剤ハンドブ ック(Handbookof Surfactants)」(1991年、116-178頁) を参照〕であり、本発明において、それらの性質は臨界 的な重要性を持たない。しかして、それらは、特に(非 限定的列挙)、ポリエトキシル化、ポリプロポキシル化

[上式中、R2は、加水分解されたヤシ油中に存在する 酸R2-COOHから誘導されるアルキル基、ヘプチ ル、ノニル又はウンデシル基を示し、R3 はβ-ヒドロ キシエチル基を示し、R4 はカルボキシメチル基を示 す] ; 及び

R 5 - CONHCH2 CH2 - N(B)(C) (3) [上式中、Bは-CH2 CH2 OX'を示し、CはZ=1 又は2である-(CH2)z-Y'を示し、X'は、-CH2 CH2-COOH基又は水素原子を示し、Y'は、-CO OH又は-CH2-CHOH-SO3 H基を示し、R 5 は、ヤシ油又は加水分解されたアマニ油中に存在する 酸R9-СООНのアルキル基、アルキル基、特に C7、C9、C11 又はC13 アルキル基、C17アル キル基及びそのイソ形、不飽和C17 基を示す] ;を有 し、米国特許第2528378号及び同第278135 4号に記載され、ミラノールの名称で販売されている製 50

又はポリグリセロール化された、例えば8~18の炭素 原子を有する脂肪鎖を含有する脂肪酸、アルキルフェノ ール類、α-ジオール類又はアルコール類から選択する ことができ、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド 基の数が特に2~50の範囲、グリセロール基の数が特 に2~30の範囲とすることができる。また、エチレン オキシド及びプロピレンオキシドのコポリマー、脂肪ア ルコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの 縮合物;好ましくは2~30モルのエチレンオキシドを 有するポリエトキシル化脂肪アミド類、平均1~5、特 に1.5~4のグリセロール基を有するポリグリセロー ル化脂肪アミド類;2~30モルのエチレンオキシドを 有するオキシエチレン化されたソルビタンの脂肪酸エス テル類;スクロースの脂肪酸エステル類、ポリエチレン グリコールの脂肪酸エステル類、アルキルポリグリコシ ド類、N-アルキルグルカミン誘導体、アミンオキシド 類、例えば(Cıo -Cı4)アルキルアミンオキシド類 又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド類を 挙げることもできる。

【0040】(i i i)両性界面活性剤(類):両性界面活 性剤は、その性質が本発明において臨界的な特徴を持た ないが、特に(非限定的列挙)、脂肪族基が8~22の炭 素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、少なくと も 1 つの水可溶化アニオン性基(例えば、カルボキシラ ート、スルホナート、スルファート、ホスファート又は ホスホナート)を含有する、脂肪族の第2級又は第3級 アミンの誘導体であってよく; さらに、(C 8 - C 20) アルキルベタイン類、スルホベタイン類、(C8-С20)アルキルアミド(С1-С6)アルキルベタイン類 又は(C8-C20)アルキルアミド(C1-C6)アルキル スルホベタイン類を挙げることができる。アミン誘導体 としては、次の構造:

R₂-CONHCH₂ CH₂-N(R₃)(R₄)(CH₂ COO-) (2)

品を挙げることができる。

【0041】これらの化合物は、ココアンホ二酢酸二ナ トリウム(disodium cocoamphodiacetate)、ラウロアン ホ二酢酸ニナトリウム(disodium lauroamphodiacetat e)、カプリルアンホ二酢酸二ナトリウム (disodium capr y lamphod iacetate)、カプリロアンホ二酢酸二ナトリウ ム(disodium capry loamphodiacetate)、ココアンホニプ ロピオン酸二ナトリウム (disodium cocoamphodipropion ate)、ラウロアンホニプロピオン酸ニナトリウム(disod ium lauroamphod iprop ionate)、カプリルアンホニプロ ピオン酸二ナトリウム(disodium capry lamphodipropion ate)、カプリロアンホニプロピオン酸二ナトリウム(dis od ium capry loamphod iprop ionate)、ラウロアンホニプ ロピオン酸、ココアンホニプロピオン酸の名称で、CT FA辞典、第5版、1993年に分類されている。例えば、 ローン・プーラン社 (Rhone Poulenc)社からミラノールC

28

2 M濃縮物の商品名で市販されているココアンホジアセタートを挙げることができる。

【0042】本発明の組成物においては、界面活性剤の混合物、特にアニオン性界面活性剤の混合物、及びアニオン性界面活性剤と両性又は非イオン性界面活性剤との混合物が好ましく使用される。特に好ましい混合物は、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤と少なくとも1つの両性界面活性剤からなる混合物である。使用されるアニオン性界面活性剤は、好ましくは、2.2molのエチレンオキシドを含むオキシエチレン化されたアンモ 10エチレンオキシドを含むオキシエチレン化されたアンモ 10ニウム、トリエタノールアミン、ナトリウムの(C12-C14)アルキルエーテルスルファート、アンモニウム、トリエタノールアミン、ナトリウムの(C12-C14)アルキルスルファート、ココイルイセチオン酸ナトリウム及び(C14-C16)-α-オレフィンスルホン酸ナトリウム、及び;

- 両性界面活性剤、例えば、特に、38%の活性物質を含有する水溶液として「ミラノールC2M・ConcJの商品名で、又は「ミラノールC32」の名称で、ローン・プーラン社から市販されているココアンホプロピオン酸ナトリウム又はココアンホニプロピオン酸ニナトリウムとして公知のアミン誘導体か;- 又は双性イオン型の両性界面活性剤、例えばアルキルベタイン類、特に、ヘンケル社から、32%の活性物質を含有する水溶液として「デハイトン(Dehyton) AB30」の名称で市販されているココベタイン、とのそれらの混合物から選択される。

【0043】さらに、本発明の組成物は、増粘剤(会合性又は非会合性)、香料、真珠光沢剤、防腐剤、シリコーン又は非シリコーンサンスクリーン剤、ビタミン類、30プロビタミン類、本発明のもの以外のカチオン性ポリマー、アニオン性又は非イオン性のポリマー、タンパク質、タンパク質加水分解物、18-メチルエイコサン酸、ヒドロキシ酸、パンテノール、揮発性又は非揮発性、環状又は直鎖状又は架橋状で変性又は未変性のシリコーン類、及び本発明の組成物の特性に悪影響を与えず、化粧品に従来から使用されている任意の他の添加剤から選択される、少なくとも1つの添加剤をさらに含有することができる。これらの添加剤は、組成物の全重量に対して0~20重量%の範囲の割合で、本発明の組成物に存在する。各々の添加剤の厳密な量は、その種類及び機能に応じて、当業者により容易に決定される。

【0044】本発明の組成物は、一般的に2~10の最終的なpHを有する。このpHは好ましくは3~6.5である。pHは、組成物に塩基(有機物又は無機物)、例えばアンモニア水又は第1級、第2級又は第3級(ポリ)アミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン又は1.3-プロパンジアミンを添加することにより、又は酸、好ましくはカルボン酸、例えばクエン酸を添加す 50

ることにより常套的に所望の値に調節される。

【0045】本発明の組成物は、特に、ケラチン物質、例えば毛髪、皮膚、睫毛、眉毛、爪、唇又は頭皮、より詳細には毛髪を、洗浄又はトリートメントするために使用することができる。本発明の組成物はリンスアウト(すすがれる)又はリーブイン(そのまま残る)コンディショナー組成物であってもよい。特に、本発明の組成物は、シャンプー、シャワーゲル及びバブルバスのような洗浄用組成物、さらにはメークアップ除去用製品にすることもできる。本発明のこの実施態様では、組成物は一般的に水性の洗浄基剤を含有する。

【0046】洗浄基剤を構成する界面活性剤は、上述のアニオン性、両性及び非イオン性界面活性剤から、単独に又は混合物として、差別することなく選択することができる。洗浄基剤の量と質は、満足できる発泡及び/又は洗浄力を最終組成物に付与するのに十分なものである。しかして、本発明の組成物において、洗浄基剤は、最終組成物の全重量に対して4~50重量%、好ましくは6~35重量%、さらに好ましくは8~25重量%である。

【0047】本発明の主題は、また上述した化粧品組成物をケラチン物質に適用し、場合によっては続いて水によるすすぎを行うことからなることを特徴とする、皮膚又は毛髪等のケラチン物質のトリートメント方法にある。よって、本発明のこの方法により、ヘアスタイルの保持、皮膚、毛髪又は任意の他のケラチン物質のトリートメント、手入れ、洗浄、又はメークアップ除去が可能になる。

【0048】また本発明の組成物は、毛髪のパーマネントウエーブ処理、ストレート化、染色又は脱色用の組成物の形態、又はパーマネントウエーブ又はストレート化施術の2つの工程の間に交互に、又は毛髪の染色、脱色、パーマネントウエーブ処理又はストレート化の前後に適用されるリンスアウト組成物の形態にすることもできる。さらに本発明の組成物は、皮膚のケア及び/又は毛髪のケア用の水性又は水性-アルコール性ローションの形態にすることもできる。

【0049】またさらに本発明の化粧品組成物は、ゲル、ミルク、クリーム、エマルション、増粘ローション 又はムースの形態にすることができ、皮膚、爪、睫毛、唇、特に毛髪に使用することができる。組成物は様々な形態に包装することができ、特に組成物を気化した形又は泡の形で適用することを可能にするために、ベーパライザー、ポンプ式ディスペンサー又はエアロゾール容器に収容することができる。このような包装形態は、例えば、毛髪を処理するためのスプレー、ラッカー又はムースを得ることが望まれる場合に好適である。

[0050]

【実施例】以下の又は上述の説明中で、パーセンテージ 標記は重量に基づくものである。本発明を次の実施例に 実施例 1

よりさらに詳しく例証するが、これら実施例は発明を記載した実施態様に限定するものであると考えてはいけない。実施例において、AMは活性物質を意味する。実施例においては、商品名はそれぞれに示したものである。

次の組成を有する本発明のリンスアウトコンディショナーを調製した:

30

【表1】

組成	本発明品A	В
水酸化ナトリウムで中和された、2-クロロエチルアミノニ	1.5g	1.5g
プロピオン酸で変性したポテトスターチ[ナショナル・スタ		
ーチ社のストラクチャー・ソラナス(Structure Solanace)]		
ジアリルジメチルアンモニウムクロリドホモポリマーの40	0.5gAM	
XAM含有水溶液(カルゴン社のメルクアット100)		
両性ポリマー:		0.5gAM
ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、アクリル酸及び		
アクリルアミドのターポリマーの40%AH含有水溶液(カルゴ		
ン社のメルクアット3300)		
脱塩水	計100.0g	計100.0g

これらの組成物を、洗浄して水気を切った毛髪に適用した。それらを2分間、毛髪上に放置し、ついで水ですすいだ。本発明の組成物Aで処理された毛髪は、組成物Bで処理された毛髪よりも、湿った時には滑らかで柔軟で

あり、乾いた時にはよりボリュームがあり軽かった。 【0051】実施例2

次の組成を有する本発明のリンスアウトコンディショナーを調製した:

水酸化ナトリウムで中和され、2-クロロエ チルアミノニプロピオン酸で変性したポテ トスターチ(ナショナル・スターチ社のスト ラクチャー・ソラナス)

1.5g

ミリスチル、セチル及びステアリルのミリスタート、パルミタート及びステアラートの混合物

0.5g

35%のAMを含有するカチオン性エマルションとして販売されているアモジメチコーン(ダウ・コーニング社のフルイドDC939)

1. 4 g A M

80%のAMを含有する水溶液としてのベ ヘニルトリメチルアンモニウムクロリド[ク ラリアント社(Clariant)のゲナミン(Genam in) KDMP]

1. 2 g A M

- セチルアルコールとステアリルアルコール の混合物 (50/50重量%)

2.5g

91%のAMを含有するラウリルジメチコーンコポリオール(ダウ・コーニング社のQ

 $0.\ 2\,3\,g\,A\,M$

- クエン酸

0. 1 g

- 香料、防腐剤

2-5200)

適量

- 水

全体を100gにする量

本発明の組成物で処理された毛髪は、湿った時には滑らかで柔軟であり、乾いた時にはボリュームがあって軽かった。

【0052】実施例3 次の組成を有する本発明のシャンプーを調製した:

2.2モルのエチレンオキシドを含有する ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(70/3

.

0 C12 /C14)

15.5gAM

32%のAMを含有する水溶液としてのコ コイルベタイン

3gAM

^	_
J	2

_	ローディア社(Rhod ia)からジャガー(Jagua
	r) C 13Sの名称で販売されているヒドロ
	キシプロピルグアートリメチルアンモニウ
	ムクロリド

0. 1 g

水酸化ナトリウムで中和され、2-クロロエ チルアミノニプロピオン酸で変性したポテ トスターチ(ナショナル・スターチ社のスト ラクチャー・ソラナス)

0.3g

粘度が60000cStのポリジメチルシロキサン

2.7g

35%のAMを含有するカチオン性エマルションとしてアモジメチコーン(ダウ・コーニング社のDC939)

1. 05gAM

1 - (ヘキサデシルオキシ) - 2 -オクタデカノール/セチルアルコールの混合物

2. 5 g

– ココナッツ-モノイソプロパノールアミド

0.5g

- 防腐剤、香料

О. ОБ

- クエン酸

pHを5.5にする量

全体を100gにする量

約12gの組成物を予め湿らせておいた毛髪に適用して 20 シャンプーを行った。シャンプーを泡立て、ついで水で 完全にすすいだ。この組成物で処理された毛髪は柔軟で 軽く、容易にもつれもほぐれた。 【0053】実施例4

次の組成を有する本発明のリンスアウトコンディショナーを調製した:

小酸化ナトリウムで中和され、2-クロロエ チルアミノニプロピオン酸で変性したポテ トスターチ(ナショナル・スターチ社のスト ラクチャー・ソラナス)

1 g

ミリスチル、セチル及びステアリルのミリスタート、パルミタート及びステアラートの混合物

0.5g

- α,ω-ヒドロゲノ基を有するポリジメチルシロキサン/α,ω-ビニル基を有するポリジメチルシロキサンのコポリマーを67%AM含有するカチオン性エマルション(ダウ・コーニング社のDC-1997)

1. 4 g A·M

80%のAMを含有する水溶液としてのベ ヘニルトリメチルアンモニウムクロリド(ク ラリアント社のゲナミンKDMP)

1. 2 g A M

セチルアルコールとステアリルアルコール の混合物(50/50重量%)

3 g

91%のAMを含有するラウリルジメチコーンコポリオール(ダウ・コーニング社のQ 2-5200)

0. 23gAM

ー クエン酸

0. 1 g

- 香料、防腐剤

超国

一 水

全体を100gにする量

【0054】実施例5

ーを調製した:

次の組成を有する本発明のリンスアウトコンディショナ

水酸化ナトリウムで中和され、2-クロロエ チルアミノニプロピオン酸で変性したポテ

トスターチ(ナショナル・スターチ社のスト	
ラクチャー・ソラナス)	1 g
キャンデリラロウ	0.3 g
N -オレオイルジヒドロスフィンゴシン	0. 1 g
20%のAMを含有する非イオン性エマル	
ションとしてのトリメチルシリルアモジメ	•
チコーン	0. 92AM
80%のAMを含有する水溶液としてのべ	
ヘニルトリメチルアンモニウムクロリド(ク	
ラリアント社のゲナミン K DM P)	0 8 8 g A M
プロピレングリコール中に75%のAMを	
含有するクアテルニウム-87(レウォ社の	
レウォクアットPG75)	2. 5 g A M
ステアリルアルコール	1 g
オキシエチレン化ソルビタンモノラウラー	
F	0.3g

香料、防腐剤 水

第4級化された小麦タンパク質の加水分解

0.06g

CC23 CC24 CC25 CC31 CC33 CC34 CC36 CC38 CC39 DD23 DD31 DD41 EE06 EE28

全体を100gにする量

(51) Int.C1.'	阚 別記号	r ı				7-47	一个(参考)	,
A 6 1 K 7/09		A 6 1 K	7/09					
7/13			7/13					
7/50			7/50					
(72)発明者 サンドリー	ヌ デコステ	F ターム (参	彦考)	4C083 AA122	AC072	AC302	AC352	
フランス国	95210 サン グラシェン、			AC442	AC642	AC691	AC692	
アヴニュー	エルネスト レナン 20			AC712	AC782	AD092	AD131	
				AD132	AD152	AD161	AD162	
				AD241	AD242	AD412	RRO6	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потиер.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.